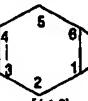
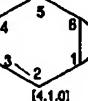
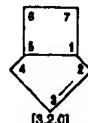




## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

|   |  |   |  |
|---|--|---|--|
| (51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :<br><br>C07C 43/178, 43/196, C08G 65/26, C11D 1/722  |  | A1  | (11) Numéro de publication internationale: WO 98/28249<br><br>(43) Date de publication internationale: 2 juillet 1998 (02.07.98) |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/02381</p> <p>(22) Date de dépôt international: 22 décembre 1997 (22.12.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité:<br/>96/15712 20 décembre 1996 (20.12.96) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): JOYE, Jean-Luc [FR/FR]; 10, rue Marie et Louise, F-75010 Paris (FR). FROUTE, Agnès [FR/GB]; 25 C. Broard Lane, Hale Altrincham, Cheshire WA15 0DE (GB).</p> <p>(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p>   |  | <p>(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Publiée</b></p> <p><i>Avec rapport de recherche internationale.</i><br/><i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p> |  |
| <p>(54) Title: POLYALCOXYLATED TERPENIC COMPOUNDS, METHOD OF PREPARATION AND USE AS ANTIFOAMING AGENTS</p> <p>(54) Titre: COMPOSES TERPENIQUES POLYALCOXYLES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION COMME AGENTS DEMOUSSANTS</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns polyalcoxylated terpenic compounds of formula Z-X-W-[CH(R<sup>5</sup>)-CH(R<sup>6</sup>)-O]<sub>q</sub>-A in which Z is a bicycloheptenyl or bicycloheptyl radical, preferably substituted by methyl radicals; X is preferably a -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- or -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- radical; W is a polysequence, preferably polyoxypropylene and polyoxyethylene; [CH(R<sup>5</sup>)-CH(R<sup>6</sup>)-O]<sub>q</sub> is a sequence different from a polyoxyethylene sequence, preferably polyoxypropylene; A is H, a functional or hydrocarbon group. They can be prepared by successively polyalcoxyating the reagent Z-XH. They can be used as antifoaming agents in foaming aqueous media, in particular in degreasing aqueous media in alkaline medium of sheet metals, as well as detergent aqueous media in household washing or industrial and institutional washing.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Composés d'origine terpénique polyalcoxyrés de formule Z-X-W-[CH(R<sup>5</sup>)-CH(R<sup>6</sup>)-O]<sub>q</sub>-A où Z est un radical bicyclohéptényle ou bicycloheptyle, de préférence substitué par des radicaux méthyles X est de préférence un radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- ou -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, W est une polyséquence, de préférence polyoxypropylénée et polyoxyéthylénée [CH(R<sup>5</sup>)-CH(R<sup>6</sup>)-O]<sub>q</sub> est une séquence différente d'une séquence polyoxyéthylénée, de préférence polyoxypropylénée A est H, un groupe hydrocarboné ou fonctionnel. Ils peuvent être préparés par polyalcoxylations successives du réactif Z-XH. Ils peuvent être utilisés comme agents démoissants des milieux aqueux moussants, notamment des milieux aqueux de dégraissage en milieu alcalin des tôles métalliques, ainsi que des milieux aqueux détergents utilisés en détergence ménagère ou en détergence industrielle et institutionnelle.</p> |  |   |  |



**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lituanie                                 | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France  | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon   | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana   | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée  | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce   | ML | Mali                                     | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | MN | Mongolie                                 | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MR | Mauritanie                               | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël  | MW | Malawi                                   | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MX | Mexique                                  | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie  | NE | Niger                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon   | NL | Pays-Bas                                 | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya   | NO | Norvège                                  | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NZ | Nouvelle-Zélande                         | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CM | Cameroun                  | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CN | Chine                     | KZ | Kazakhstan                                    | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LI | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| DK | Danemark                  | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |
| EE | Estonie                   |    |   |    |  |    |                       |

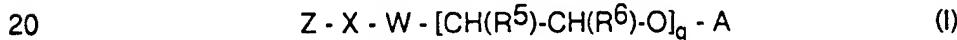
## COMPOSES TERPENIQUES POLYALCOXYLES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION COMME AGENTS DEMOUESSANTS

La présente invention a pour objet de nouveaux composés terpéniques polyalcoxyrés, leur procédé de préparation et leur utilisation comme agents démoussants de milieux aqueux moussants, le terme "terpénique" signifiant "d'origine terpénique".

Il est connu, d'après la demande internationale WO 96/01245 que des dérivés terpéniques bicycloheptanes ou bicycloheptènes polyalcoxyrés, dont le groupement polyalcoxy comprend une séquence polyoxyéthylène et/ou une séquence polyoxypropylène, sont des agents tensioactifs peu moussants.

Il a maintenant été trouvé que des dérivés terpéniques bicycloheptanes ou bicycloheptènes polyalcoxyrés dont le groupement polyalcoxy comprend au moins une séquence polyoxyéthylène et au moins deux séquences polyoxyalkylènes supérieures (séquences polyoxypropylènes notamment), l'une desdites séquences polyoxyalkylènes supérieures se trouvant en extrémité de chaîne desdits dérivés terpéniques polyalcoxyrés, sont non seulement peu moussants mais présentent en outre des propriétés performantes de démoussage des milieux aqueux moussants.

Un premier objet de l'invention consiste en de nouveaux composés terpéniques polyalcoxyrés de formule (I)



formule dans laquelle :

- le symbole Z représente un radical bicyclo[a,b,c]heptényle ou bicyclo[a,b,c]heptyle, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, méthyle de préférence,

a, b et c étant tels que :

\* a + b + c = 5,

\* a = 2, 3 ou 4

\* b = 1 ou 2

30                    \* c = 0 ou 1

- le symbole X représente un groupement



les symboles R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> étant identiques ou différents et représentant un groupement (cyclo)alkyle ou (cyclo)alcényle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, méthyle notamment, ou de préférence un atome d'hydrogène

les symboles R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> étant identiques ou différents et représentant un groupement (cyclo)alkyle ou (cyclo)alcényle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, méthyle notamment, ou de préférence un atome d'hydrogène,

- les symboles R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> sont différents, l'un représentant un atome d'hydrogène et l'autre un groupement (cyclo)alkyle ou (cyclo)alcényle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, méthyle de préférence,
- q est une valeur moyenne pouvant aller de 1 à 30, de préférence de 5 à 20,
- W représente un groupement polyséquencé constitué de séquences différentes - [B]<sub>n</sub> - et - [C]<sub>p</sub> - .
- 10 . B représentant un groupement -CH(R<sup>3</sup>)-CH(R<sup>4</sup>)-O- , dans lequel R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un groupe en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> (cyclo)alkyle ou (cyclo)alcényle linéaire ou ramifié, de préférence méthyle, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> étant différents lorsque l'un d'eux représente de l'hydrogène
- . C représentant un groupement oxyéthyléné -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- (EO)
- 15 . n étant une valeur moyenne pouvant aller de 1 à 10, de préférence de 2 à 4
- . p étant une valeur moyenne pouvant aller de 1 à 100, de préférence de 3 à 20

ledit groupement polyséquencé W étant lié au motif X par une de ses séquences - [B]<sub>n</sub> -

- A représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aryle ou alkylaryle, un atome d'halogène, un groupement -CH<sub>2</sub>-CH(OH)R<sup>7</sup> , où le symbole R<sup>7</sup>
- 20 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ou cyclique en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> ou aryle, ou un groupement choisi parmi -SO<sub>3</sub>M , -OPO<sub>3</sub>(M)<sub>2</sub> , -(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-COOM , -(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-SO<sub>3</sub>M , avec a et b allant de 1 à 6, M représentant H , Na , K , Li , N(RR'R''R'')<sup>+</sup> où les symboles R, R', R'' et R''' sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ou cyclique en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> éventuellement hydroxylé.
- 25

Une représentation des squelettes de Z bicyclo[a,b,c]hepténique non substitué et bicyclo[a,b,c]heptanique non substitué est donnée aux figures 1 et 2.

D'une manière préférentielle, le symbole Z représente un radical Z<sup>1</sup> ou Z<sup>2</sup>,

- \* Z<sup>1</sup> étant un radical
- 30 - bicyclo[3.1.1]heptényle, de préférence substitué sur son atome de carbone en 6 par au moins un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tout particulièrement par deux radicaux méthyles, ledit radical bicyclo[3.1.1]heptényle étant lié au motif X de formule -CH<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-O- , par l'intermédiaire de son atome de carbone en 2 ;
- ou bicyclo[2.2.1]heptényle, de préférence substitué sur son atome de carbone en 7 par au moins un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tout particulièrement par deux radicaux méthyles, ledit radical bicyclo[2.2.1]heptényle étant lié au motif X de formule -CH<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-O- , par l'intermédiaire de son atome de carbone en 2 ou en 3 ;
- 35

\* Z<sup>2</sup> étant un radical bicyclo[2.2.1]heptyle, de préférence substitué sur son atome de carbone en 7 par au moins un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tout particulièrement par deux radicaux méthyles.

ledit radical bicyclo[2.2.1]heptyle étant lié au motif X de formule  
5 -O-CH(R'<sup>1</sup>)-CH(R'<sup>2</sup>)-O-, par l'intermédiaire de son atome de carbone en 2 ou en 3.

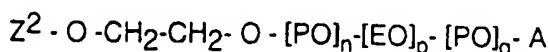
D'une manière préférentielle, les dites séquences [B]<sub>n</sub> et [CH(R<sup>5</sup>)-CH(R<sup>6</sup>)-O]<sub>q</sub> sont des séquences polyoxypropylénées [PO]<sub>n</sub> et [PO]<sub>q</sub>.

D'une manière tout particulièrement préférentielle, le symbole W représente un  
groupement biséquéncé -[B]<sub>n</sub>-[C]<sub>p</sub>- , la séquence [B]<sub>n</sub> étant une séquence  
10 polyoxypropylénée [PO]<sub>n</sub> et la séquence [C]<sub>p</sub> étant une séquence polyoxyéthylénée  
[EO]<sub>p</sub>.

La présente invention a plus particulièrement pour objet les nouveaux composés  
terpéniques polyalcoylysés de formule

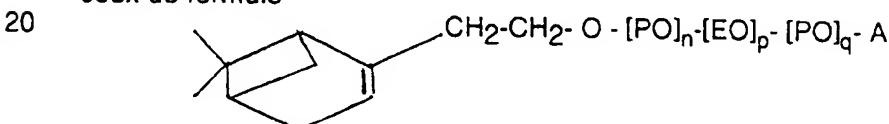


15 ou

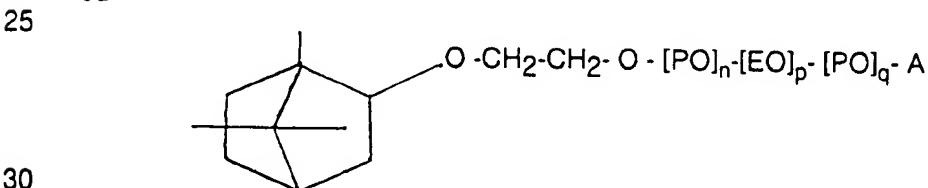


Z<sup>1</sup> et Z<sup>2</sup> ayant la définition donnée ci-dessus.

A titre d'exemples de ces nouveaux composés on peut mentionner notamment  
ceux de formule



ou



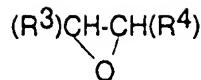
30

D'une manière préférentielle, les valeurs moyennes de n, p et q sont choisies de  
façon à ce qu'une solution à 1% en poids dans l'eau distillée dudit composé présente un  
point de trouble inférieur à 40°C.

Les composés faisant l'objet de l'invention, peuvent être préparés par réactions de  
35 polyalcoylations successives du réactif de formule Z - XH, par au moins deux types  
d'agents d'alcoylation différents, dont l'un est de l'oxyde d'éthylène et le ou les autres  
un oxyde d'alkylène supérieur, avec alcoylation finale à l'aide d'un oxyde d'alkylène  
supérieur, puis fonctionnalisation éventuelle de l'atome d'hydrogène terminal.

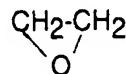
Plus précisément ledit réactif Z - XH est soumis à des réactions de polyalcoylations  
40 successives, avec de l'oxyde d'alkylène (OA1) de formule

4

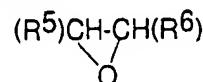


de l'oxyde d'alkylène (OE) de formule

5

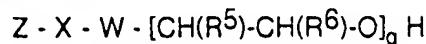


et de l'oxyde d'alkylène (OA2) de formule



$\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  et  $\text{R}^6$  ayant la définition donnée ci-dessus,

10 avec introduction successive des oxydes d'alkylènes (OA1) et (OE) et introduction finale d'oxyde d'alkylène (OA2),  
pour obtenir un produit de formule



dans laquelle W et q ont la définition donnée ci-dessus,

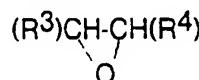
15 puis éventuellement fonctionnalisation pour transformer l'atome d'hydrogène terminal en un des substituants A autres que l'hydrogène tels que définis ci-dessus.

Ainsi les nouveaux composés terpéniques polyalcoxyrés de formule (I) faisant l'objet de l'invention, formule dans laquelle X représente  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-\text{O}-$ , peuvent être obtenus par réaction de polyalcoxylation d'un réactif de formule (I')

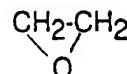


dans laquelle les symboles Z,  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  ont la définition donnée ci-dessus,

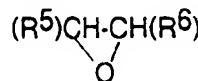
avec de l'oxyde d'alkylène (OA1) de formule



25 de l'oxyde d'alkylène (OE) de formule



et de l'oxyde d'alkylène (OA2) de formule



30

$\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  et  $\text{R}^6$  ayant la définition donnée ci-dessus,

avec introduction successive des oxydes d'alkylènes (OA1) et (OE) et introduction finale d'oxyde d'alkylène (OA2),  
pour obtenir un produit de formule



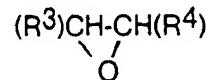
dans laquelle W et q ont la définition donnée ci-dessus,

puis éventuellement fonctionnalisation pour transformer l'atome d'hydrogène terminal en un des substituants A autres que l'hydrogène tels que définis ci-dessus.

Les nouveaux composés terpéniques polyalcoxyrés de formule (I) faisant l'objet de l'invention, formule dans laquelle X représente  $-O-CH(R^1)-CH(R^2)-O-$ , peuvent être obtenus par réaction de polyalcoxylation d'un réactif de formule (I'')



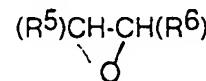
5 dans laquelle les symboles Z, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> ont la définition donnée ci-dessus, avec de l'oxyde d'alkylène (OA1) de formule



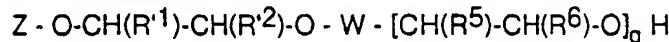
de l'oxyde d'alkylène (OE) de formule



et de l'oxyde d'alkylène (OA2) de formule



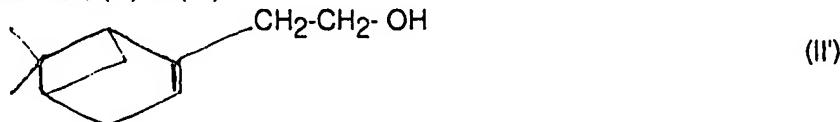
15 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> ayant la définition donnée ci-dessus, avec introduction successive des oxydes d'alkylènes (OA1) et (OE) et introduction finale d'oxyde d'alkylène (OA2), pour obtenir un produit de formule



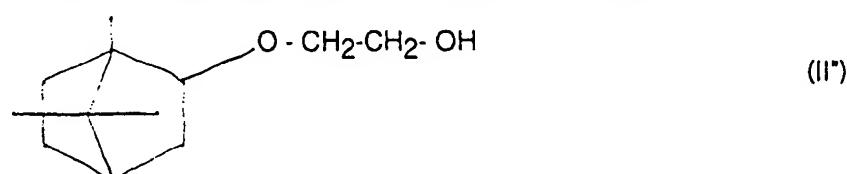
20 dans laquelle W et q ont la définition donnée ci-dessus, puis éventuellement fonctionnalisation pour transformer l'atome d'hydrogène terminal en un des substituants A autres que l'hydrogène tels que définis ci-dessus.

Les modes de préparation des réactifs de formule (I') et (I'') sont décrits dans la demande internationale WO 96/01245.

25 D'une manière tout particulièrement préférentielle les réactifs de formule (I') et (I'') ont pour formule (II') et (II'')



dénommé "NOPOL", obtenu par réaction du béta-pinène avec du formaldéhyde :



dénommé "ARBANOL", obtenu par isomérisation de l'alpha-pinène en camphène puis éthoxyhydroxylation.

40 D'une manière préférentielle, les oxydes d'alkylènes (OA1) et (OA2) sont de l'oxyde de propylène.

Les réactions de polyalcoxylation sont réalisées selon les méthodes bien connues à une température supérieure à 100°C, de préférence entre 120 et 250°C, tout particulièrement entre 150 à 200°C, en présence d'un catalyseur (bases fortes, amines aliphatiques, acides de Lewis). D'une manière avantageuse, l'opération est réalisée en 5 présence d'un gaz inerte (azote) ou d'un gaz rare (argon ou de monoxyde de carbone, de préférence à une pression de l'ordre de 1 à 4 bar. De plus amples détails concernant ce type de réaction sont donnés dans la demande internationale WO 96/01245.

L'oxyde d'alkylène (OA1) et l'oxyde d'éthylène (OE) sont introduits successivement, avant l'introduction finale de l'oxyde d'alkylène (OA2).

10 Les quantités d'oxyde d'alkylène ou d'éthylène mises en oeuvre correspondent aux nombres d'équivalents molaires n, p et q recherchés. Les conditions de réalisation d'un tel mode opératoire sont bien connues de l'homme de l'art.

L'opération de fonctionnalisation éventuelle pour transformer l'atome d'hydrogène terminal en un des substituants A autres, peut être, par exemple, une opération 15 d'éthérification ou d'estérification de l'atome d'hydrogène terminal ; cette étape est bien connue en elle-même ; elle est de préférence réalisée après neutralisation.

Ainsi, peut être réalisée la préparation

- d'éthersulfates ( $A = -SO_3M$ ), selon le mode opératoire décrit dans GB 1 111 208 ou US-A-3,392,185
- 20 - d'étherphosphates ( $A = -OPO_3(M)_2$ ), selon le mode opératoire décrit dans US-A-3,331,896
- d'éthercarboxylates ( $A = -(CH_2)_a-COOM$ ), selon le mode opératoire décrit dans US-A-2,623,900 ou US-A-2,983,738
- d'éthersulfonates ( $A = -(CH_2)_b-SO_3M$ ), selon le mode opératoire décrit dans 25 US-A-2,115,192, US-A-4,978,780 ou K. SUGA, Austr. J. Chem., 21, 2333 (1968)
- d'alkyléthers ( $A = \text{alkyle}$ ), selon le mode opératoire décrit dans US-A-2,913,416.

De plus amples détails concernant ces modes de fonctionnalisation sont décrits dans WO 96/01245 .

La présente invention a également pour objet l'utilisation comme agent 30 démoussant dans des milieux aqueux susceptibles de former des mousses, d'au moins un composé terpénique polyalcoxylé de formule (I) tel que défini ci-dessus.

Les milieux aqueux, dont il faut limiter le volume de mousse susceptible de se former lors de leur utilisation, sont notamment les milieux aqueux de dégraissage en milieu alcalin des tôles métalliques, les milieux aqueux de dégraissage des plates-formes de forage et ceux des milieux aqueux mis en oeuvre pour nettoyer les puits de forage pétroliers forés au moyens de fluides à base d'huile, ainsi que les milieux aqueux 35 détergents utilisés en détergence ménagère (lave-linge, lave-vaisselle, lavage de surfaces dures) ou en détergence industrielle et institutionnelle.

Lors de l'utilisation de milieux aqueux de dégraissage des tôles métalliques en milieu alcalin, la formation de mousse peut avoir comme origine la présence dans la composition de dégraissage d'agents tensioactifs détergents moussants, de même que la présence de savons issus des acides gras ou esters présents dans le milieu 5 contaminant à éliminer.

Ces mêmes difficultés peuvent apparaître lors du dégraissage des plates-formes pétrolières. Il est à noter que dans le domaine lié à l'exploitation du pétrole, le moussage peut aussi être causé par la présence dans le pétrole brut, de composés moussants. Le phénomène de moussage est bien souvent dangereux dans cette application 10 particulière. Ainsi, outre les problèmes évidents de sécurité existants sur des plates-formes rendues glissantes, la création de mousse dans le puits lui-même, lors de l'opération de nettoyage de ce dernier avant la mise en production de ce dernier, a pour conséquence de diminuer la densité dans le puits (par inclusion d'air) et peut, par exemple, entraîner l'éruption incontrôlée du pétrole s'il s'agit d'un puits éruptif.

15 Lors de l'utilisation de milieux aqueux détergents en détergence ménagère ou en détergence industrielle et institutionnelle, l'apparition de mousse peut être due à la présence dans la composition détergente, d'agents tensioactifs détergents moussants, ainsi qu'à la présence de certaines salissures comme les protéines alimentaires du type albumine, lait ...

20 Ledit agent démoussant selon l'invention peut être mis en oeuvre dans le milieu aqueux dont il faut limiter le volume de mousse formé, soit par l'intermédiaire des compositions dégraissantes ou détergentes, par introduction dudit agent dans lesdites compositions au moment de la fabrication de celles-ci, ou par introduction dudit agent dans lesdites compositions au moment de l'utilisation de celles-ci, soit par addition 25 directe dudit agent dans le milieu aqueux dont il faut limiter le volume de mousse formé.

Celui-ci est mis en oeuvre selon des quantités fonction de la quantité d'agent(s) moussant(s) présent(s) dans le milieu aqueux et du pouvoir moussant de ce ou ces dernier(s).

Dans les milieux aqueux de dégraissage en milieu alcalin des tôles métalliques, 30 lesdits agents terpéniques polyalcoyliés démoussants peuvent être d'une manière générale présents à raison de l'ordre de 0,01 à 5g/l , de préférence de l'ordre de 0,1 à 1g/l dudit milieu.

Dans le domaine de l'exploitation pétrolière, et plus particulièrement du dégraissage des plates-formes, les milieux aqueux comprennent de l'ordre de 0,005 à 35 0,05g/l, de préférence de l'ordre de 0,015 à 0,025g/l dudit milieu (après dilution), en agents terpéniques polyalcoyliés démoussants.

Pour ce qui a plus particulièrement trait au nettoyage du puits, la quantité d'agent démoussant est mis en oeuvre avec une concentration comprise entre 0,5 et 10 % en poids dans la solution aqueuse, de préférence 1 à 5 %.

Dans le domaine de la détergence ménagère lave-linge, des quantités d'agents terpéniques polyalcoxyrés démoussants de l'ordre de 2 à 10%, de préférence de l'ordre de 3 à 5% en poids par rapport à l'extrait sec du milieu lessiviel, pour une formulation détergente classique contenant de l'ordre de 5 à 15% d'agents tensioactifs anioniques et/ou non-ioniques, sont recommandées. En détergence ménagère lave-vaisselle, ces quantités peuvent être de l'ordre de 0,5 à 10%, de préférence de l'ordre de 1 à 3%.

Dans les milieux aqueux utilisés en détergence industrielle et institutionnelle lesdits agents terpéniques polyalcoxyrés démoussants peuvent être d'une manière générale présents à raison de l'ordre de 0,005 à 0,05g/l , de préférence de l'ordre de 0,015 à 0,025g/l dudit milieu (après dilution).

Les milieux aqueux dégraissants ou détergents contenant ledit agent démoussant de l'invention, sont de préférence utilisés à une température au moins de l'ordre de leur température de trouble.

La présente invention a également pour objet les compositions dégraissantes ou détergentes comprenant au moins un composé terpénique polyalcoxylé de formule (I) tel que défini ci-dessus.

Les formulations de dégraissage des tôles métalliques en milieu alcalin, comprennent en outre :

- de l'ordre de 0 à 2%, généralement de 0,01 à 1% en poids (dans la solution aqueuse) d'au moins un agent tensioactif détergent anionique ou non-ionique tel que les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)benzène sulfonates, les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)sulfates, les alkylphénols éthoxylés,

les alcools gras éthoxylés, les polymères séquencés d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène,

- de l'ordre de 5 à 20% en poids (dans la solution aqueuse) d'au moins un électrolyte hydrotrope tel que les benzènesulfonates, les mono- ou di-alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) benzènesulfonates, les toluène-, xylène- ou cumène-sulfonates,

- d'autres agents hydrotropes, tels que les alcools et les glycols,

- de l'ordre de 5 à 25% en poids (dans la solution aqueuse) d'au moins un agent séquestrant tel que l'acide nitriloacétique, l'acide éthylènediamine tétraacétique, l'acide éthylènediamine tétraméthylphosphonique, l'acide nitrilotriméthylène phosphonique ou leurs sels,

- des agents tampons tels que les alcalinolamines, l'éthylènediamine...

Les compositions aqueuses mises en oeuvre pour le dégraissage des plates-formes pétrolières peuvent comprendre, outre le composé terpénique polyalcoxylé précité :

- de l'ordre de 0 à 2%, généralement de 0,01 à 1% en poids (dans la solution aqueuse) d'au moins un agent tensioactif détergent anionique ou non-ionique tel que les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)benzène sulfonates, les alkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)sulfates, les alkylphénols éthoxylés, les alcools gras éthoxylés, les polymères séquencés d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène,
- de l'ordre de 5 à 20% en poids (dans la solution aqueuse) d'au moins un électrolyte hydrotrope tel que les benzènesulfonates, les mono- ou di-alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) benzènesulfonates, les toluène-, xylène- ou cumène-sulfonates,
- d'autres agents hydrotropes, tels que les alccols et les glycols,
- au moins un agent contrôlant le pH, tel que, par exemple, les carbonates, les sesquicarbonates, les bicarbonates de métaux alcalins,
- des additifs comme les enzymes en quantité pouvant aller jusqu'à 5 % du poids total du fluide aqueux, des agents inhibiteurs de corrosion des métaux.

Les milieux aqueux mis en oeuvre pour le enttoyage des puits de pétrole comprend, oure le composé terpénique polyalcoxylé :

- 3 à 40 % en poids du milieu aqueux d'agents tensio-actifs tels que :  
agents tensio-actifs anioniques comme
  - . les alkylesters sulfonates de formule R-CH(SO<sub>3</sub>M)-COOR', où R représente un radical alkyle en C<sub>8</sub>-20, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont les radical R est en C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> ;
  - . les alkylsulfates de formule ROSO<sub>3</sub>M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;
  - . les alkylamides sulfates de formule RCONHR'OSO<sub>3</sub>M où R représente un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;
  - . les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylbenzènesulfonates en C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les

alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates

le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium  
5 substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...);

agents tensio-actifs non-ioniques comme

. les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés,  
10 polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;

. les glucosamide, glucamide, glycérolamide ;

. les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy.

. les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de  
20 la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;

. les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;

25 . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> éthyl dihydroxy éthylamines ;

. les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;

. les amides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>

. les acides gras éthoxylés

30 . les amides gras éthoxylés

. les amines éthoxylées

agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques comme

. les alkyldiméthylbétaines, les alkylamidopropyldiméthylbétaines, les alkyltriméthylsulfobétaines, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines

. les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone.

- au moins un agent permettant d'ajuster le pH, tel que, par exemple, les carbonates, les sesquicarbonates, les bicarbonates de métaux alcalins, les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux,
- des additifs comme les enzymes en quantité pouvant aller jusqu'à 5 % du poids total du fluide aqueux, des agents inhibiteurs de corrosion des métaux,
- si nécessaire, des agents alourdissants de manière à maintenir une pression hydrostatique satisfaisante dans le puits :

A titre d'exemple de tels composés, on peut citer les sels solubles ou au moins partiellement solubles comme les halogénures de métal alcalin ou alcalino-terreux, tels que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure de césum, le chlorure de magnésium, le bromure de sodium, le bromure de potassium. On peut de même utiliser les sulfates, les carbonates, les bicarbonates, les silicates, les phosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, seuls ou en mélange. Parmi les sels d'acides organiques, on peut mentionner tout spécialement les formiates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les acétates de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Les halogénures, et plus particulièrement les chlorures de métaux alcalins ou alcalino-terreux sont préférés.

Il est possible de mettre en oeuvre, bien que non préférés, des sels insolubles tels que les sulfates, silicates ou carbonates de métaux alcalino-terreux, comme le sulfate de baryum, le carbonate de calcium ; les bromures de métaux alcalino-terreux ou de zinc tels que le bromure de potassium, le bromure de zinc, etc.

- des hydrocolloïdes comme les polysaccharides d'origine végétale, tels que les polygalactomannanes et leur dérivés, comme le guar, l'hydroxypropylguar ; la cellulose et ses dérivés, les amidons et ses dérivés ; les polysaccharides d'origine bactérienne comme la gomme xanthane ou des dérivés désacétylés.

25 Les compositions détergentes pour lave-vaisselle comprennent généralement :

- au moins un agent tensio-actif en quantité pouvant aller de 0,5 à 10 %, de préférence de l'ordre de 1 à 5 %, du poids de ladite formulation détergente exprimé en matière sèche.

Parmi ceux-ci on peut citer :

30 . les agents tensio-actifs anioniques du type savons de métaux alcalins (sels alcalins d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>), sulfonates alcalins (alcoylbenzène sulfonates en C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>, alcoylsulfonates en C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>), alcools gras en C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> oxyéthylénés et sulfatés, alkylphénols en C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> oxyéthylénés et sulfatés, les sulfosuccinates alcalins (alcoylsulfosuccinates en C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>)...

35 . les agents tensio-actifs non ioniques du type alcoylphénols en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> polyoxyéthylénés, alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les copolymères bloc oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, les amides carboxyliques éventuellement polyoxyéthylénés ....

Peuvent en outre être présents les additifs usuels entrant dans la composition des formulations détergentes pour le lavage en machine à laver la vaisselle.

Parmi ceux-ci on peut citer notamment :

- des "builders" (agents améliorant les propriétés de surface des tensio-actifs) du type :

5 . phosphonates organiques comme ceux de la gamme DEQUEST® de MONSANTO à raison de 0 à 2% du poids total de formulation détergente exprimé en matière sèche,

. acide nitriloacétique, acide N,N-dicarboxyméthyl-2-aminopentane dioïque, acide éthylènediamine tétraacétique, acide diéthylènetriamine pentaacétique, à raison de 0 à 10 % du poids total de formulation détergente exprimé en matière sèche,

10 . acide citrique, acide gluconique ou acide tartrique ou leurs sels à raison de 0 à 10% du poids total de formulation détergente exprimé en matière sèche,

- des agents de blanchiment du type perborates, percarbonates associés ou non au N, N, N', N'-tétraacétyléthylènediamine (TAED) ou des produits chlorés du type des 15 chloroisocyanurates à raison de 0 à 30 % du poids total de ladite formulation détergente exprimé en matière sèche,

- des agents auxiliaires de nettoyage du type copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique ou des homopolymères d'acide acrylique à raison de 0 à 10 %,

20 - des silicates de métal alcalin de rapport molaire SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de l'ordre de 1 à 3,5 , comme agents anticorrosion des métaux, en quantité pouvant aller jusqu'à 50% environ du poids total de ladite formulation détergente exprimé en matière sèche,

25 - des agents alcalins comme les carbonates, bicarbonates, sesquicarbonates de métaux alcalins, les cogranulés de carbonate de métal alcalin et de silicate de métal alcalin de rapport molaire SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de l'ordre de 1,5 à 3,5 , avec un rapport pondéral carbonate /silicate de l'ordre de 5/95 à 45/55, contenant de l'eau selon un rapport pondéral eau/silicate exprimé en sec d'eau moins 33/100, à raison de 0 à 50% du poids total de ladite formulation exprimé en matière sèche,

30 - des charges du type sulfate de sodium pour les détergents en poudre à raison de 0 à 50 % du poids total de ladite composition exprimé en matière sèche,

35 - d'autres additifs divers comme des enzymes en quantité pouvant aller jusqu'à 5 % du poids total de ladite formulation exprimé en matière sèche, parfums, colorants, agents inhibiteurs de corrosion des métaux, agents de mise en suspension des salissures ...

Les compositions détergentes pour lave-linge comprennent généralement :

40 - des agents tensioactifs, en quantités correspondant à environ 3-40% en poids par rapport à la composition détergente, choisis parmi les agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques, zwittérioniques ou amphotères, seuls ou combinés, cités dans la description des fluides de nettoyage des puits. On pourra donc s'y reporter.

- des adjuvants améliorant les propriétés des agents tensioactifs ("agents builders") en quantités correspondant à environ 5-50%, de préférence à environ 5-30% en poids pour les formules détergentes liquides, ou à environ 10-80%, de préférence 15-50% en poids pour les formules détergentes en poudres, agents builders tels que :

- 5    adjuvants ("builders") inorganiques comme
  - . les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates, hexamétaphosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines
  - . les tetraborates ou les précurseurs de borates
  - . les silicates, en particulier ceux présentant un rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de l'ordre de 1,6/1 à 3,2/1 et les silicates lamellaires décrits dans US-A-4 664 839
- 10    3,2/1 et les silicates lamellaires décrits dans EP-A-488 868
  - . les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux
  - . les cocranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) riches en atomes de silicium sous forme Q2 ou Q3, décrits dans EP-A-488 868
- 15    . les aminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X ... ; la zéolithe A de taille de particules de l'ordre de 0,1-10 micromètres est préférée
- 15    adjuvants ("builders") organiques comme
  - . les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates ...)
  - . les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques ou leurs sels hydrosolubles tels que
    - . les ethers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, tartrate monosuccinic acide et ses sels, tartrate disuccinic acide et ses sels
  - 25    . les ethers hydroxypolycarboxylates
    - . l'acide citrique et ses sels, l'acide mellitique, l'acide succinique et leurs sels
    - . les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates)
    - . les acides alkyl C5-C20 succiniques et leurs sels( 2-dodécénylsuccinates, lauryl succinates, )
  - 30    . les esters polyacétals carboxyliques
    - . l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels
    - . les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique
  - 35    . les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique ou d'autres acides aminés
    - des agents de blanchiment, en quantités d'environ 0,1-20%, de préférence environ 1-10% en poids, éventuellement associés à des activateurs de blanchiment, en quantités

d'environ 0,1-60%, de préférence d'environ 0,5-40% en poids, agents et activateurs tels que les

agents de blanchiment comme

. les perborates tels que le perborate de sodium monohydraté ou tétrahydraté

5 . les composés peroxygénés tels que le carbonate de sodium peroxyhydraté, le pyrophosphate peroxyhydraté, l'urée peroxyhydratée, le peroxyde de sodium, le persulfate de sodium

de préférence associés à un activateur de blanchiment générant *in situ* dans le milieu lessiviel, un peroxyacide carboxylique ; parmi ces activateurs, on peut mentionner, la

10 tetraacetyléthylène diamine, la tetraacétyle méthylène diamine, le tetraacétyle glycoluryl, le p-acétoxybenzène sulfonate de sodium, le pentaacétyle glucose, l'octaacétyle lactose ...

. les acides percarboxyliques et leurs sels (appelés "percarbonates") tels que le monoperoxyphthalate de magnésium hexahydraté, le métachloroperbenzoate de magnésium, l'acide 4-nonylamino-4-oxoperoxybutyrique, l'acide 6-nonylamino-6-15 oxoperoxycaproïque, l'acide diperoxydodécanedioïque, le nonylamide de l'acide peroxysuccinique, l'acide décyldiperoxysuccinique.

Ces agents peuvent être associés à au moins un des agents anti-salissures ou anti-redéposition mentionnés ci-après.

Peuvent également être mentionnés des agents de blanchiment non oxygénés, agissant

20 par photoactivation en présence d'oxygène, agents tels que les phtalocyanines d'aluminium et/ou de zinc sulfonées

- des agents antusalissures, en quantités d'environ 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids, agents tels que

. les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose,

25 l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose

. les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylenes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)

. les alcools polyvinyliques

. les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téraphthalate et/ou propylène

30 téraphthalate et polyoxyéthylène téraphthalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) éthylène téraphthalate et/ou propylène téraphthalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène téraphthalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence de l'ordre de 1/1 à 9/1, les polyoxyéthylène téraphthalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 5000, de préférence de l'ordre de 600 à 5000 (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;

. les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéraphthalate et du 1,2 propylène diol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451)

. les copolymères polyesters à base de motifs propylène téréphthalate et polyoxyéthylène téréphthalate et terminés par des motifs éthyyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896)

5 . les copolymères polyesters sulfonés dérivés d'acide, anhydride ou diester téréphthalique, isophthalique et sulfoisophthalique et d'un diol (FR-A-2 720 399)

- des agents antiredéposition, en quantités d'environ 0,01-10% en poids pour une composition détergente en poudre, d'environ 0,01-5% en poids pour une composition détergente liquide, agents tels que

10 . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984)

. la carboxyméthylcellulose

. les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophthalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926)

15 . les polyvinylpyrrolidones

- des agents chélatants du fer et du magnésium, en quantités de l'ordre de 0,1-10%, de préférence de l'ordre de 0,1-3% en poids, agents tels que

. les aminocarboxylates tels que les éthylènediaminetraacétates, hydroxyéthyléthylènediaminetriacétates, nitrilotriacétates

20 . les aminophosphonates tels que les nitrilotris(méthylène phosphonates)

. les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxydisulfobenzènes

- des agents dispersants polymériques, en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que

25 . les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maleique, acide fumrique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique, acide méthylénemalonique , et tout particulièrement les polyacrylates de masse

30 moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide arylique et d'anhydride maleique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)

. les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000

- des agents de fluorescence, en quantité d'environ 0,05-1,2% en poids, agents tels que

35 les dérivés de stilbène, pyrazoline, coumarine, acide fumrique, acide cinnamique, azoles, methinecyanines, thiophènes ... ("The production and application of fluorescent brightening agents" - M. Zahradník, publié par John Wiley & Sons, New York-1982-)

- d'autres agents suppresseurs de mousses, en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids, agents tels que
  - . les acides gras monocarboxyliques en C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou alcanolamines, les triglycérides d'acides gras
- 5 . les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires
  - . les N-alkylaminotiazines
  - . les monostéarylphosphates, les monostéaryl alcool phosphates
  - . les huiles ou résines polyorganosiloxanes événuellement combinées avec des
- 10 particules de silice
  - des agents adoucissants, en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles
  - des enzymes en quantité pouvant aller jusqu'à 5mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3mg d'enzyme active /g de composition détergente, enzymes telles que
- 15 . les protéases, amylases, lipases, cellulases, peroxydases (US-A-3 553 139, US-A-4 101 457, US-A-4 507 219, US-A-4 261 868
  - d'autres additifs tels que
    - . des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, propanediol, éthylène glycol, glycérine)
- 20 . des agents tampons
  - . des parfums
  - . des pigments

Les compositions détergentes pour détergence industrielle et institutionnelle comprennent généralement

- 25 des agents tensio-actifs non-ioniques (à raison de 0,05 à 50%, de préférence de 0,1 à 20% de la formulation), tels que
  - . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou
  - 30 X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;
    - . les glucosamides, glucamides, glycérolamides ;
    - . les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp.,
- 35 NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., les RHODASURF IDO60, RHODASURF LA90, RHODASURF IT070 commercialisés par RHONE-POULENC.

- . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> éthyl dihydroxy éthylamines ;
- . les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;
- . les amides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>
- 5 . les acides gras éthoxylés
- . les amines éthoxylées
- des agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques (à raison de 0,05 à 50%, de préférence de 0,1 à 20% de la formulation), tels que
  - . les alkyldiméthylbétaines, les alkylamidopropylidiméthylbétaines, les
  - 10 alkyldiméthylsulfobétaines ou les alkylamidopropylidiméthylsulfobétaines comme le MIRATAINE CBS commercialisé par RHONE-POULENC, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines
  - . les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone.
- 15 des agents tensio-actifs cationiques (à raison de 0,05 à 50%, de préférence de 0,1 à 20% de la formulation), tels que les sels d'alkylammonium de formule
 
$$R_1 R_2 R_3 R_4 N^+ X^- \quad \text{où}$$
  - . X<sup>-</sup> représente un ion halogène, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>
  - . R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont semblables ou différents et représentent un radical alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un
  - 20 radical aryl ou benzyl
  - . R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> sont semblables ou différents et représentent un radical alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical aryl ou benzyl ou un condensat oxyde d'éthylène et/ou de propylène (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>O)<sub>y</sub>-H, où x et y vont de 0 à 30 et ne sont jamais nuls ensemble,
- 25 comme le RHODAQUAT TFR commercialisé par RHONE-POULENC.
- des agents tensio-actifs anioniques (à raison de 0,05 à 50%, de préférence de 0,1 à 20% de la formulation), tels que
  - . les alkylesters sulfonates de formule R-CH(SO<sub>3</sub>M)-COOR', où R représente un radical alkyle en C<sub>8</sub>-20, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de
  - 30 préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>;
  - . les alkylsulfates de formule RO SO<sub>3</sub>M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés

éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;

. les alkylamides sulfates de formule RCONHR'OSO<sub>3</sub>M où R représente un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

. les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylbenzènesulfonates en C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates

le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...) ;

. les phosphates esters alkylés ou alkylarylés comme les RHODAFAC RA600, RHODAFAC PA15 ou RHODAFAC PA23 commercialisés par RHONE-POULENC.

des adjuvants de détergence ("builders") organiques (à raison de 0,1 à 50%, de préférence de 0,1 à 20% de la formulation), comme

. les polyphosphonates hydrosolubles

. les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques tels que

. les ethers polycarboxylates ou hydroxypolycarboxylates

. les citrates

. les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates comme le NERVANAID NTA Na<sub>3</sub> commercialisé par RHONE-POULENC, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates )

. les sels d'acides alkyl C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> succiniques

. les esters polyacétals carboxyliques

. les sels d'acides polyaspartiques ou polyglutamiques

des adjuvants de détergence ("builders") minéraux (à raison de 0,1 à 50%, de préférence de 0,1 à 20% de la formulation), comme

. les polyphosphates de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines tels que le RHODIAPHOS HPA3,5 commercialisé par RHONE-POULENC

. les pyrophosphates de métaux alcalins

. les silicates

- . les carbonates alcalins ou alcalino-terreux
- . les cocranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) décrits dans EP-A-488 868, comme le NABION 15 commercialisé par RHONE-POULENC

5    des agents hydrotropes dans le cas des formules liquides, tels que le cumène ou xylène sulfonate de sodium, les phosphates esters comme le RHODAFAC HA70 commercialisé par RHONE-POULENC.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

10

## TEST DE DEMOSSAGE

### Principe du test

Le test consiste à observer pendant 15 minutes la mousse formée après 5 minutes d'agitation d'une solution à tester contenant un agent moussant et un agent démoussant 15 et à comparer les résultats à ceux observés à l'absence d'agent démoussant (solution de référence).

### Mode opératoire

On place 900g de solution à tester dans un bécher en inox de 2 litres (190 mm de 20 hauteur et 120 mm de diamètre) préalablement nettoyé, calé par rapport à un système d'agitation constitué d'une pale (pale centripète Raynerie de 40 mm de diamètre, alimentée par un agitateur Raynerie de type Turbotest 1044) et d'une contre-pale.

L'agitateur est mis en marche à 2000 tours/minute pendant 5 minutes.

Le bécher est ensuite retiré du système d'agitation ; son contenu est le plus rapidement 25 possible versé dans une éprouvette graduée de 2 litres (NF B 35302) de façon à ce que le liquide et la mousse coulent le long de la paroi de l'éprouvette.

On déclenche le chronomètre et note le volume de mousse (situé entre le niveau haut et le niveau bas) après 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10 et 15 minutes.

Ces mesures sont effectuées avec la solution de référence, puis avec la solution 30 contenant l'agent démoussant à tester.

### Expression des résultats

Ceux-ci peuvent être exprimés soit par le volume de mousse en ml observé, soit par mesure du paramètre d'efficacité E en % calculé comme suit :

35                       $E = [ So - Sc ] / So \times 100$

So étant la surface de la courbe exprimant le volume de mousse formé avec la solution de référence en fonction du temps (0 à 15 minutes),

Sc étant la surface de la courbe exprimant le volume de mousse formé avec la solution testée en fonction du temps (0 à 15 minutes).

Plus Sc est faible, plus l'efficacité de l'agent démoussant est élevée.

#### **Exemple 1**

5    **Préparation du NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP**

Dans un réacteur d'alcoxylation de 12 litres, on introduit du NOPOL de formule (II') (1 kg ; 6 moles) et une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (50%, 17,7g).

Le milieu réactionnel est déshydraté à 120°C sous courant d'azote.

On chauffe ensuite à 165°C et introduit de l'oxyde de propylène (1,045 kg, 3 équivalents

10    molaires). A la fin de l'addition de l'oxyde de propylène, on introduit de l'oxyde d'éthylène (1,586 kg , 6 équivalents molaires).

A la fin de l'addition de l'oxyde d'éthylène, on introduit de l'oxyde de propylène (5,227 kg , 15 équivalents molaires).

Le milieu réactionnel est alors refroidi, neutralisé par addition d'acide acétique, jusqu'à

15    l'obtention d'un pH de 7. Le liquide est filtré sur terre adsorbante (Clarcel DIC).

On obtient un liquide fluide limpide.

Une solution dans le butyldiglycol contenant 10% en poids dudit liquide ci-dessus préparé présente une température de trouble de 35,5°C.

20    **Exemple 2**

Préparation d'ARBANOL 2 OP / 7,5 OE / 5 OP

Dans un réacteur d'alcoxylation de 6 litres, on introduit de l'ARBANOL de formule (II") (1 kg ; 5 moles) et une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (50%, 9,4g).

Le milieu réactionnel est déshydraté à 120°C sous courant d'azote.

25    On chauffe ensuite à 165°C et introduit de l'oxyde de propylène (0,58 kg, 2 équivalents molaires). A la fin de l'addition de l'oxyde de propylène, on introduit de l'oxyde d'éthylène (1,652 kg , 7,5 équivalents molaires).

A la fin de l'addition de l'oxyde d'éthylène, on introduit de l'oxyde de propylène (1,452 kg , 5 équivalents molaires).

30    Le milieu réactionnel est alors refroidi, neutralisé par addition d'acide acétique, jusqu'à l'obtention d'un pH de 7. Le liquide est filtré sur terre adsorbante (Clarcel DIC).

On obtient un liquide fluide limpide.

Une solution dans l'eau distillée contenant 1% en poids dudit liquide ci-dessus préparé présente une température de trouble de 32,5°C.

**Exemple 3**

Démoussage des milieux aqueux de dégraissage en milieu alcalin de surfaces métalliques (tôles plates-formes)

5    **- Test de démoussage -**

Le test de démoussage décrit ci-dessus est réalisé à 50°C, sur un milieu aqueux constitué de

- . 20g/l d'une lessive alcaline à 45% de matière active constituée de quantités pondérales égales de potasse, mésasilicate de sodium (SIMET GA5, granulés de
- 10 mésasilicate anhydre et de mésasilicate pentahydraté, commercialisé par Rhône-Poulenc) et de pyrophosphate tetrapotassique
- . 1g/l d'IGEPAL NP10 (nonylphénol contenant 10 motifs oxyéthylène) moussant
- . 0,5g/l d'agent tensioactif démoussant à tester

Les systèmes tensioactifs testés sont les suivants :

- 15 \* 1 g/l d'IGEPAL NP10 seul (référence)
- \* 1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP préparé à l'exemple 1
- \* 1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de NOPOL 7,5 OE / 5,5 OP préparé comme décrit dans WO 96/01245
- \* 1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de NOPOL 2 OP / 5,1 OE préparé à l'exemple 2-2.6 de
- 20 WO 96/01245
- \* 1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de PLURAFAC LF 431, agent démoussant du commerce (alcool x OE / y OP-CH<sub>3</sub> commercialisé par BASF)
- \* 1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de MIRAVON B12 DF, agent démoussant du commerce (alcool x OE / y OP commercialisé par Rhône-Poulenc)

25

Les températures de trouble des solutions alcalines obtenues sont les suivantes :

| solution alcaline contenant                                | Températures de trouble |
|--|-------------------------|
| 1 g/l d'IGEPAL NP10 seul                                   | 61°C                    |
| 1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP | 42°C                    |
| 1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de NOPOL 7,5 OE / 5,5 OP     | 55°C                    |
| 1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de NOPOL 2 OP / 5,1 OE       | 45°C                    |
| 1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de PLURAFAC LF 431           | 47°C                    |
| 1 g/l d'IGEPAL NP10 + 0,5 g/l de MIRAVON B12 DF            | 41°C                    |

30    Les volumes de mousse mesurés en fonction du temps sont donnés dans le tableau ci-après :

| système TA                 | volume de mousse en ml après |       |       |       |       |       |        |        |
|----------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
|                            | 30°                          | 1 min | 2 min | 3 min | 4 min | 5 min | 10 min | 15 min |
| NP 10 seul                 | 1540                         | 1280  | 1020  | 940   | 780   | 730   | 650    | 520    |
| NP 10 + NOPOL 3OP/6OE/15OP | 180                          | 160   | 140   | 120   | 100   | 80    | 60     | 60     |
| NP 10 + PLURAFAC LF 431    | 500                          | 400   | 240   | 170   | 130   | 110   | 80     | 60     |
| NP 10 + MIRAVON B12 DF     | 160                          | 140   | 90    | 80    | 70    | 70    | 60     | 50     |
| NP 10 + NOPOL 7,5 OE/5,5OP | 1600                         | 1400  | 1200  | 1100  | 900   | 830   | 750    | 600    |
| NP 10 + NOPOL 2OP/5,1OE    | 1500                         | 1200  | 950   | 850   | 750   | 650   | 570    | 460    |

- Test de dégraissage -

- Graissage

5 Des plaques en acier prédégraissées de marque "Q-Panel" Stock n° R-36 type "Dull matt finish" de 0,8 x 76 x 152 mm sont immergées pendant 2 minutes dans une huile entière lubrifiante formulée pour laminage (de tôles en acier pour automobiles) de marque QUAKER 6130 N de Quaker Chemicals, puis suspendues pour égouttage pendant 24 heures.

10 - Nettoyage et rinçage  
 Les plaques graissées sont introduites dans une machine de dégraissage par aspersion CIEMME LARO 350. La température de dégraissage est de 45°C et la pression de 2 bar.  
 On prépare un milieu de dégraissage basique (pH 12-13) par dilution dans l'eau jusqu'à

15 8g/l d'une lessive aqueuse contenant 45% en poids de matière active constituée de quantités pondérales égales de potasse, métasilicate de sodium (SIMET GA5, granulés de métasilicate anhydre et de métasilicate pentahydraté, commercialisé par Rhône-Poulenc) et de pyrophosphate tetrapotassique et ajout de 1,5 g/l de système tensioactif à tester, soit

20 \* 1,5 g/l d'IGEPAL NP10 seul  
 \* 1,5 g/l d'un système constitué de 50% d'IGEPAL NP10 et de 50% de NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP

\*1,5 g/l d'un système constitué de 50% d'IGEPAL NP10 et de 50% de MIRAVON B12 DF

Le temps d'immersion des plaques dans la solution de dégraissage est choisi pour permettre un dégraissage complet, c'est-à-dire correspondant, après rinçage des 5 plaques sous filet d'eau courante pendant 5 secondes sur chaque face (débit = 2 l/min ; température 15-17°C), à la notation 4 (recouvrement complet des deux faces des plaques par un film d'eau continu).

- Résultats  
10 Le tableau suivant indique le temps nécessaire pour arriver à un dégraissage total des plaques (notation 4).

| tensioactif                                      | temps en secondes pour atteindre la notation 4 |
|--|--|
| IGEPAL NP10                                      | 30   |
| 50% IGEPA L NP10 + 50% NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP | 30   |
| 50% IGEPA L NP10 + 50% MIRAVON B12 DF            | 45   |

On constate que le NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP selon l'invention, a permis de 15 démousser parfaitement le milieu sans dégrader les performances de l'agent tensioactif dégraissant.

**Exemple 4**  
20 Démoussage de milieux aqueux contenant de l'albumine (détergence ménagère en lave-vaiselle)

Le test de démoussage décrit ci-dessus est réalisé sur un milieu aqueux contenant

|   |          |
|---|----------|
| - de l'albumine (albumine d'oeuf en poudre de Prolabo - agent moussant) | 0,66 g/l |
| - du carbonate de sodium  | 3,83 g/l |
| - agent démoussant à tester   | 0,33 g/l |

25 Les agents tensioactifs testés sont

- \* NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP préparé à l'exemple 1
- \* ARBANOL 2 OP / 7,5 OE / 5 OP préparé à l'exemple 2
- \* PLURAFAC LF 403 (alcool linéaire alcoxylé démoussant de BASF)
- 30 \* MIRAVON B12 DF

\* NOPOL 3 OP / 6 OE préparé comme décrit dans WO 96/01245

Les résultats obtenus sont les suivants :

| agent démoussant             | efficacité E % |
|------------------------------|----------------|
| NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP    | 99,1           |
| ARBANOL 2 OP / 7,5 OE / 5 OP | 81,4           |
| PLURAFAC LF 403              | 94,4           |
| MIRAVON B12 DF               | 92,05          |
| NOPOL 3 OP / 6 OE            | 66,59          |

5

#### Exemple 5

Démoussage de milieux aqueux contenant du lait (détergence industrielle et institutionnelle))

10 Le test de démoussage décrit ci-dessus est réalisé sur un milieu aqueux contenant

- de la poudre de lait écrémé à 0% de matière grasse 25 g/l

("spray" de lait de Bridel - agent moussant)

- de la soude 20 g/l

- agent tensioactif démoussant à tester 0,5 g/l

Les agents tensioactifs testés sont

\* NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP

\* ARBANOL 2 OP / 7,5 OE / 5 OP préparé à l'exemple 2

\* TRITON DF16 (alcool linéaire polyéthoxylé démoussant de Union Carbide)

15 \* MIRAVON B12 DF

Les résultats obtenus sont les suivants :

| agent démoussant             | efficacité E % |
|------------------------------|----------------|
| NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP    | 95,5           |
| ARBANOL 2 OP / 7,5 OE / 5 OP | 96,3           |
| TRITON DF16                  | 60             |
| MIRAVON B12 DF               | 97             |

#### Exemple 6

20 Le test de démoussage est réalisé en machine à laver le linge à hublot vertical de type AEG 2050, dans les conditions réelles d'un cycle de lavage à 95°C.

On utilise, à raison de 5g/l, une poudre de lavage contenant les composants suivants

|  |       |
|--|-------|
| Glucopon 600 CS/UP/PF (tel quel) de Henkel (agent moussant)<br>(polyglucoside présentant une chaîne linéaire en C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> , à 50-53% de matière active) | 12%   |
| perborate monohydraté  | 15%   |
| TAED (solution aqueuse à 92% en poids de tetraacétyle diamine)   | 5%    |
| Nabion de Rhône-Poulenc (cogranulés de silicate de sodium et de carbonate de sodium)   | 38%   |
| carbonate de sodium  | 8%    |
| sulfate de sodium  | 10,6% |
| Sokalan CP5 de BASF (copolymère acrylique/maleïque)  | 5%    |
| Dequest 2016 de Monsanto (phosphonate)   | 1,6%  |
| carboxyméthylcellulose   | 1,5%  |
| espérase   | 0,15% |
| savinase   | 0,15% |
| agent démoussant à tester  | 3%    |

Les agents tensioactifs testés sont les suivants

- \* NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP
- \* MIRAVON B12 DF
- 5 \* NOPOL 3 OP / 6 OE

On introduit par le hublot, une charge de lavage standardisée constituée de 10 torchons en coton et on lance le programme 5 de la machine à laver, de façon à travailler à humidité constante.

10 On introduit, à la fin de ce programme, 65g de poudre lavante et on lance le programme 95°C sans prélavage.

On mesure visuellement le volume de mousse formé au cours du programme.

15 Les résultats sont consignés sur le graphe de la figure 3, représentant la hauteur de mousse, exprimée en % de hauteur de hublot, observée en fonction du temps. Sur ce graphe figure également le profil de température de l'ensemble de l'opération.

Les résultats montrent que

- \* le NOPOL 3 OP / 6 OE / 15 OP démousse efficacement la formule lessiviale ; il est au moins aussi efficace que le MIRAVON B12 DF
- 20 \* sans agent démoussant ou en présence de NOPOL 3 OP / 6 OE comme agent démoussant, la machine déborde, ce qui nécessite l'arrêt du test.

## REVENDICATIONS

## 1) Composés terpéniques polyalcooxylés de formule (I)

5                    Z - X - W - [CH(R<sup>5</sup>)-CH(R<sup>6</sup>)-O]<sub>q</sub> - A                    (I)

formule dans laquelle

- le symbole Z représente un radical bicyclo[a,b,c]heptényle ou bicyclo[a,b,c]heptyle, éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, méthyle de préférence,

10      a, b et c étant tels que

- \* a + b + c = 5,
- \* a = 2, 3 ou 4
- \* b = 1 ou 2
- \* c = 0 ou 1

15      - le symbole X représente un groupement

- \* -CH<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-O-
- \* ou -O-CH(R<sup>1</sup>)-CH(R<sup>2</sup>)-O-

les symboles R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> étant identiques ou différents et représentant un groupement (cyclo)alkyle ou (cyclo)alcényle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, méthyle notamment, ou de préférence un atome d'hydrogène

20      les symboles R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> étant identiques ou différents et représentant un groupement (cyclo)alkyle ou (cyclo)alcényle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, méthyle notamment, ou de préférence un atome d'hydrogène

- les symboles R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> sont différents, l'un représentant un atome d'hydrogène et l'autre un groupement (cyclo)alkyle ou (cyclo)alcényle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, méthyle de préférence

25      - q est une valeur moyenne pouvant aller de 1 à 30, de préférence de 5 à 20

- W représente un groupement polyséquencé constitué de séquences différentes - [B]<sub>n</sub> - et - [C]<sub>p</sub> - ,

30      . B représentant un groupement -CH(R<sup>3</sup>)-CH(R<sup>4</sup>)-O-, dans lequel R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un groupe en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> (cyclo)alkyle ou (cyclo)alcényle linéaire ou ramifié, de préférence méthyle, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> étant différents lorsque l'un d'eux représente de l'hydrogène

- . C représentant un groupement oxyéthyléné -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- (EO)

35      . n étant une valeur moyenne pouvant aller de 1 à 10, de préférence de 2 à 4

- . p étant une valeur moyenne pouvant aller de 1 à 100, de préférence de 3 à 20

ledit groupement polyséquencé W étant lié au motif X par une de ses séquences - [B]<sub>n</sub> -

- A représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aryle ou alkylaryle, un atome d'halogène, un groupement -CH<sub>2</sub>-CH(OH)R<sup>7</sup>, où le symbole R<sup>7</sup> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ou cyclique en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> ou aryle, ou un groupement choisi parmi -SO<sub>3</sub>M, -OPO<sub>3</sub>(M)<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-COOM, -(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-SO<sub>3</sub>M, avec a et b allant de 1 à 6, M représentant H, Na, K, Li, N(RR'R'R'')<sup>+</sup> où les symboles R, R', R'' et R''' sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ou cyclique en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> éventuellement hydroxylé.

10 2) Composés terpéniques polyalcoyliés selon la revendication 1), caractérisés en ce que le symbole Z représente un radical Z<sup>1</sup> ou Z<sup>2</sup>,

Z<sup>1</sup> étant un radical

- bicyclo[3.1.1]heptényle, de préférence substitué sur son atome de carbone en 6 par au moins un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tout particulièrement par deux radicaux méthyles,

15 ledit radical bicyclo[3.1.1]heptényle étant lié au motif X de formule -CH<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-O-, par l'intermédiaire de son atome de carbone en 2;

- ou bicyclo[2.2.1]heptényle, de préférence substitué sur son atome de carbone en 7 par au moins un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tout particulièrement par deux radicaux méthyles,

ledit radical bicyclo[2.2.1]heptényle étant lié au motif X de formule -CH<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-O-, par l'intermédiaire de son atome de carbone en 2 ou en 3;

et Z<sup>2</sup> étant un radical bicyclo[2.2.1]heptyle, de préférence substitué sur son atome de carbone en 7 par au moins un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tout particulièrement par deux radicaux méthyles,

ledit radical bicyclo[2.2.1]heptyle étant lié au motif X de formule

25 -O-CH(R'<sup>1</sup>)-CH(R'<sup>2</sup>)-O-, par l'intermédiaire de son atome de carbone en 2 ou en 3.

30 3) Composés terpéniques polyalcoyliés selon la revendication 1) ou 2), caractérisés en ce que les dites séquences [B]<sub>n</sub> et [CH(R<sup>5</sup>)-CH(R<sup>6</sup>)-O]<sub>q</sub> sont des séquences polyoxypropylénées [PO]<sub>n</sub> et [PO]<sub>q</sub>.

35

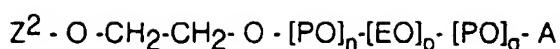
4) Composés terpéniques polyalcoyliés selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisés en ce que le symbole W représente un groupement biséquéncé -[B]<sub>n</sub>-[C]<sub>p</sub>- , la séquence [B]<sub>n</sub> étant une séquence polyoxypropylénée [PO]<sub>n</sub> et la séquence [C]<sub>p</sub> étant une séquence polyoxyéthylénée [EO]<sub>p</sub>.

35

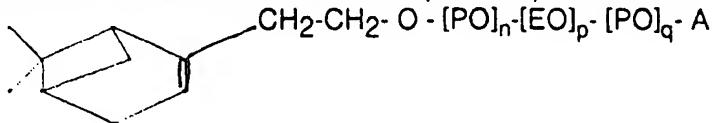
5) Composés terpéniques polyalcoyliés selon la revendication 2), caractérisés en ce qu'ils ont pour formule



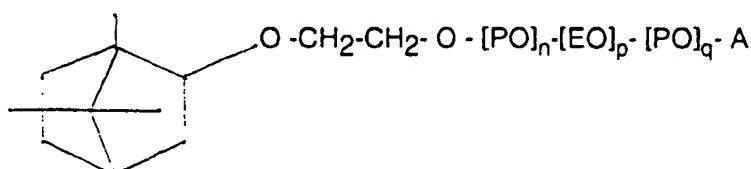
ou



6) Composés terpéniques polyalcoyliés selon l'une quelconque des  
 5 revendications 1) à 5), caractérisés en ce qu'ils ont pour formule

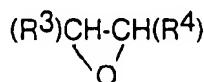


10 ou

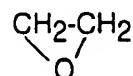


15 7) Composés terpéniques polyalcoyliés selon l'une quelconque des  
 revendications 1) à 6), caractérisés en ce que les valeurs moyennes de n, p et q sont  
 20 choisies de façon à ce qu'une solution à 1% en poids dans l'eau distillée dudit composé  
 présente un point de trouble inférieur à 40°C.

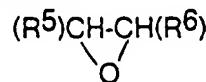
25 8) Procédé de préparation des composés terpéniques polyalcoyliés faisant l'objet  
 de la revendication 1), par réactions de polyalcoylation successives d'un réactif de  
 formule Z - XH, où Z et X ont la définition donnée à la revendication 1), avec de l'oxyde  
 d'alkylène (OA1) de formule



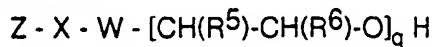
30 de l'oxyde d'alkylène (OE) de formule



et de l'oxyde d'alkylène (OA2) de formule



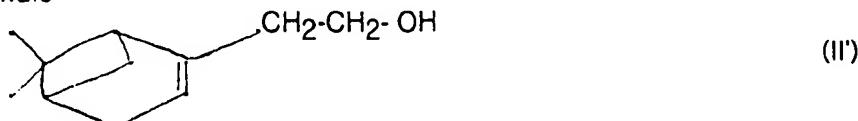
35 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> ayant la définition donnée à la revendication 1),  
 avec introduction successive des oxydes d'alkylènes (OA1) et (OE) et introduction finale  
 d'oxyde d'alkylène (OA2),  
 pour obtenir un produit de formule



40 dans laquelle W et q ont la définition donnée à la revendication 1),

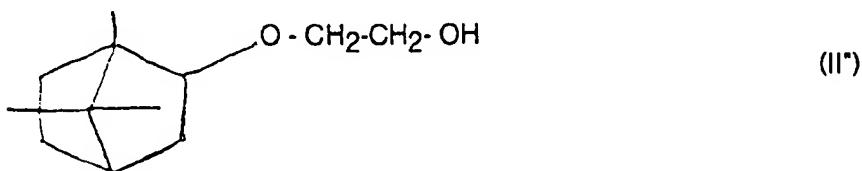
puis éventuellement fonctionnalisation pour transformer l'atome d'hydrogène terminal en un des substituants A autres que l'hydrogène tels que définis à la revendication 1).

9) Procédé selon la revendication 8), caractérisé en ce que le réactif Z - XH a  
5 pour formule



10 ou

15



10) Procédé selon la revendication 8) ou 9), caractérisé en ce que les oxydes  
d'alkylènes (OA1) et (OA2) sont de l'oxyde de propylène.

20

11) Utilisation comme agent démoussant dans des milieux aqueux susceptibles de former des mousse, d'au moins un composé terpénique polyalcoxyté faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 7) ou obtenu selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 8) à 10).

25

12) Utilisation selon la revendication 11), caractérisée en ce que lesdits milieux aqueux, dont il faut limiter le volume de mousse susceptible de se former, sont les milieux aqueux de dégraissage en milieu alcalin des tôles métalliques, les milieux aqueux de degraissage des plates-formes de forage, les milieux aqueux mis en oeuvre pour nettoyer les puits de forage pétroliers forés au moyens de fluides à base d'huile, ainsi que les milieux aqueux détergents utilisés en détergence ménagère ou en détergence industrielle et institutionnelle.

30

13) Compositions aqueuses dégraissantes des surfaces métalliques en milieu alcalin, des puits de forages pétroliers, ou détergentes comprenant au moins un composé terpénique polyalcoxyté faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 7) ou obtenu selon le procédé faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 8) à 10).

figure 1.a

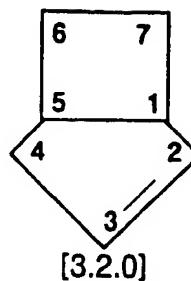


figure 1.b

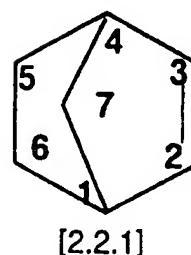


figure 1.c

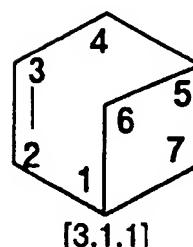


figure 1.d

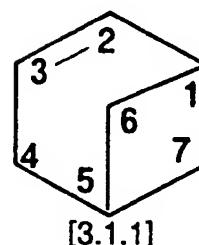


figure 1.e

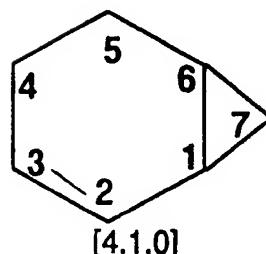
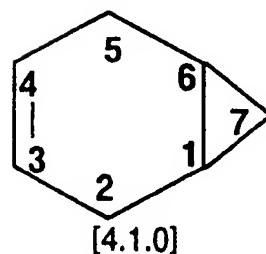
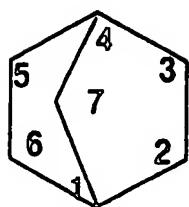


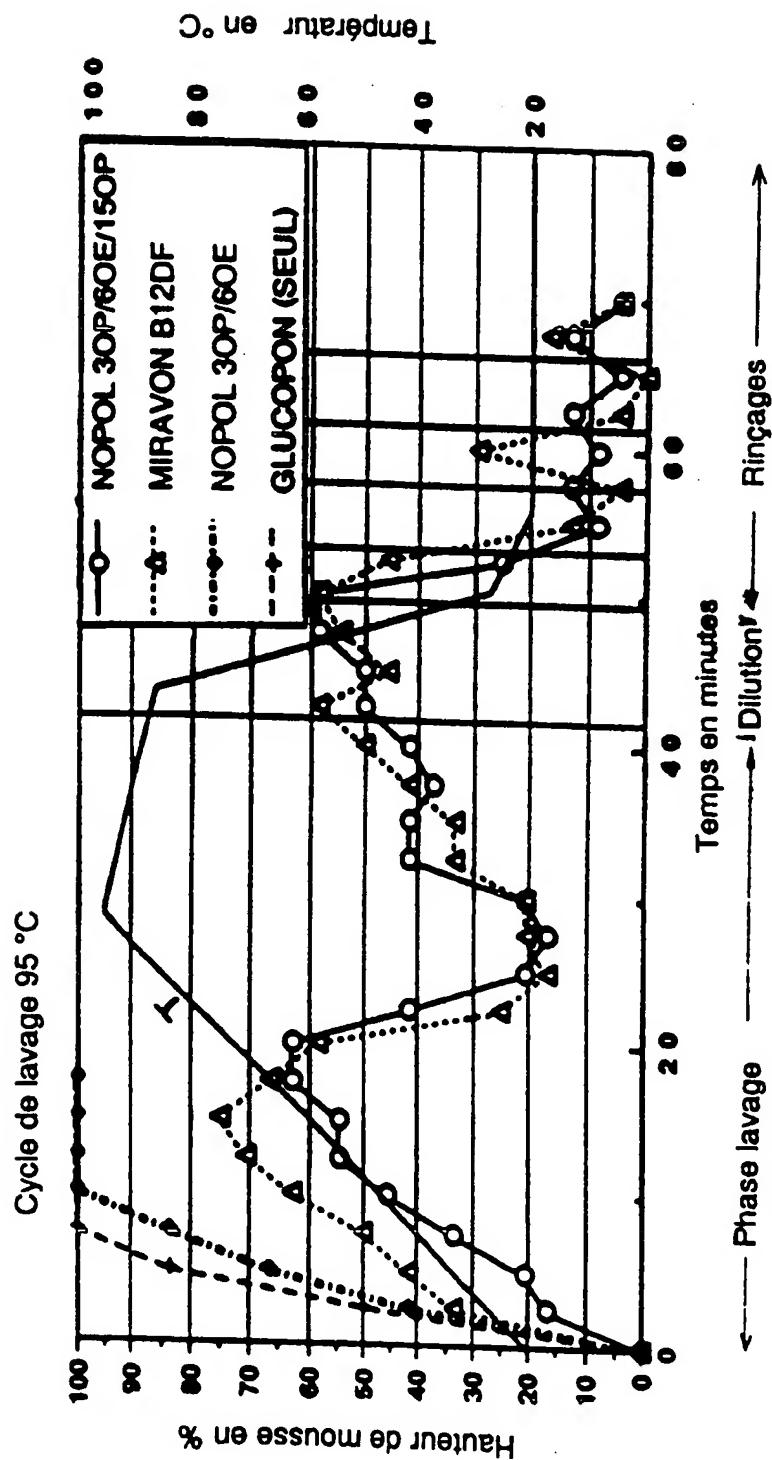
figure 1.f



2/3  
FIGURE 2

[2.2.1]

FIGURE 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. Jnl Application No

/FR 97/02381

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 C07C43/178 C07C43/196 C08G65/26 C11D1/722

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C08G C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A        | WO 96 01245 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18 January 1996<br>cited in the application<br>see claims; examples<br>----- | 1-13                  |
| A        | US 3 370 080 A (H. S. BLOCH) 20 February 1968<br>see the whole document<br>-----                                  | 1-13                  |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

' Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

22 April 1998

Date of mailing of the international search report

28/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/02381

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s)                                      | Publication date                             |
|--|------------------|--|--|
| WO 9601245 A                           | 18-01-96         | FR 2721921 A<br>AU 2928995 A<br>EP 0768997 A<br>US 5674823 A | 05-01-96<br>25-01-96<br>23-04-97<br>07-10-97 |
| US 3370080 A                           | 20-02-68         | US 3405187 A   | 08-10-68                                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. à Internationale No

T/FR 97/02381

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 CIB 6 C07C43/178 C07C43/196 C08G65/26 C11D1/722

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
 CIB 6 C07C C08G C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents                          | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| A         | WO 96 01245 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18 janvier 1996<br>cité dans la demande<br>voir revendications; exemples<br>----- | 1-13                          |
| A         | US 3 370 080 A (H. S. BLOCH) 20 février 1968<br>voir le document en entier<br>-----                                    | 1-13                          |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22 avril 1998

28/04/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Wright, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document Internationale No

/FR 97/02381

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)                      | Date de<br>publication                       |
|---|------------------------|--|--|
| WO 9601245 A                                    | 18-01-96               | FR 2721921 A<br>AU 2928995 A<br>EP 0768997 A<br>US 5674823 A | 05-01-96<br>25-01-96<br>23-04-97<br>07-10-97 |
| US 3370080 A                                    | 20-02-68               | US 3405187 A   | 08-10-68                                     |